

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 83108192.2

⑤① Int. Cl.³: **C 08 G 63/64**
C 08 L 69/00

⑳ Anmeldetag: 19.08.83

③① Priorität: 31.08.82 DE 3232391

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.03.84 Patentblatt 84/11

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

⑦① Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

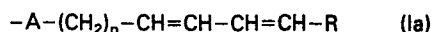
⑦② Erfinder: **Stix, Wolfgang, Dr.**
Dörperhofstrasse 15
D-4150 Krefeld(DE)

⑦② Erfinder: **Bottenbruch, Ludwig, Dr.**
Wöhlerstrasse 5
D-4150 Krefeld(DE)

⑦② Erfinder: **Neuray, Dieter, Dr.**
140 Fairview Drive
New Martinsville West Virginia 26155(US)

⑤④ Polycarbonate mit konjugierte Doppelbindungen enthaltenden Endgruppen, gegebenenfalls im Gemisch mit bekannten aromatischen Polycarbonaten, ihre Herstellung und ihre Verwendung.

⑤⑦ Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polycarbonate mit konjugierte Doppelbindungen enthaltenden Endgruppen der Formel (Ia)

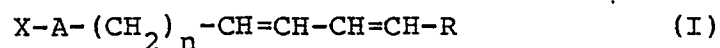


gegebenenfalls im Gemisch mit bekannten aromatischen Polycarbonaten, ihre Herstellung nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder in homogener Lösung sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern, Filmen und Überzügen.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen PS/m-c

Polycarbonate mit konjugierte Doppelbindungen enthalten-
den Endgruppen, gegebenenfalls im Gemisch mit bekannten
aromatischen Polycarbonaten, ihre Herstellung und ihre
Verwendung

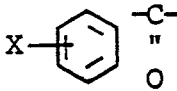
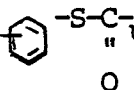
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren
zur Herstellung von aromatischen Polycarbonaten mit kon-
jugierte Doppelbindungen enthaltenden Endgruppen und
mit mittleren Molekulargewichten $\bar{M}_w$ (Gewichtsmittel,
ermittelt durch Lichtstreuung) zwischen 5000 und
100 000, gegebenenfalls im Gemisch mit bekannten aroma-
tischen Polycarbonaten mit $\bar{M}_w$ zwischen 5 000 und
100 000, aus Diphenolen, Phosgen, 1 bis 20 Mol-%, bezo-
gen auf Mole Diphenole, Kettenabbrecher und gegebenen-
falls Verzweigern nach den bekannten Polycarbonather-
stellungsmethoden des Phasengrenzflächenverfahrens oder
des Verfahrens in homogener Lösung, das dadurch gekenn-
zeichnet ist, daß man Kettenabbrecher der Formel (I)



gegebenenfalls in Kombination mit maximal gleichen Mol-

mengen an anderen, bekannten Kettenabbrechern verwendet.

In den Kettenabbrechern der Formel (I) ist R ein aromatischer Rest mit vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Phenyl, oder ein C₁-C₈-Alkyl, das linear oder verzweigt sein kann, insbesondere Methyl. Die Variable "n" ist "o" oder eine ganze Zahl zwischen 1 und 7.

In den Kettenabbrechern der Formel (I) ist X-A- entweder X-, also -A- eine Einfachbindung, oder ein Rest  oder ein Rest X- und X- eine funktionelle

Gruppe, die bei der Polycarbonatherstellung nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren oder nach dem Verfahren in homogener Phase (Pyridinverfahren) als reaktiver Teil der Kettenabbrecher der Formel (I) fungiert.

Beispielsweise kann X- $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $\text{Br}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-$, $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$, $\text{HO}-$, $\text{HN}-$, $\text{HN}-\overset{\text{R}_1}{\underset{\text{R}_1}{\parallel}{\text{S}}}-$ oder $\text{HO}-\text{Z}-\text{O}-\text{K}-$ sein.

Vorzugsweise ist X- $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $\text{HO}-\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$, $\text{HO}-\text{Z}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ oder $\text{HO}-\text{Z}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$.

R₁ ist ein aromatischer Rest mit vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Phenyl, oder ein aliphatischer Rest mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere Methyl; -O-Z-O- ist ein Diphenolatrest mit vorzugsweise 6 bis 30 C-Atomen; -K- ist $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-$ oder $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$.

Bekannte, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mitzu-

- 3 -

verwendende andere Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenole, Carbonsäurehalogenide, Sulfonsäurechloride oder Chlorkohlensäureester.

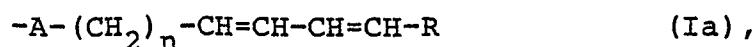
Beispiele für die bekannten, mitzuverwendenden Kettenabbrecher sind Phenol, p-tert.-Butylphenol, 2,6-Dimethylphenol oder p-Isooctylphenol.

Beispiele für die Kettenabbrecher der Formel (I) sind Sorbinsäurechlorid, Sorbinsäure, Sorbinalkohol ($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CH}_2\text{OH}$), der Chlorkohlensäureester des Sorbinalkohols, $\text{HO-}\langle\bigcirc\rangle\text{-S-C(=O)-CH=CH-CH=CH-CH}_3$, Hydrochinon-

monosorbinsäureester oder 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-monosorbinsäureester.

Die Diphenolmonoester, wie Hydrochinonmonosorbinsäureester oder 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-monosorbinsäureester, können z.B. dadurch hergestellt werden, daß man das entsprechende Diphenol und Sorbinsäurechlorid im Molverhältnis 1:1 bis 5:1 in einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von mindestens 80° C löst, die Lösung auf mindestens 80° C erwärmt und die entstehende HCl im Stickstoffstrom austreibt.

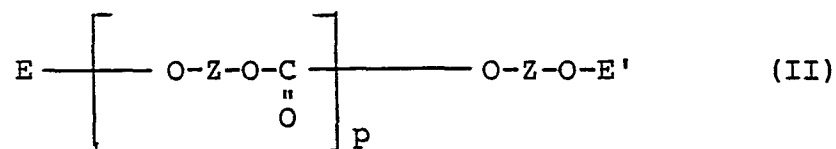
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen aromatischen Polycarbonate mit konjugierte Doppelbindungen enthaltenden Endgruppen der Formel (Ia)



worin R, "n" und -A- die für die Formel (I) genannte Bedeutung haben, gegebenenfalls im Gemisch mit bekannten

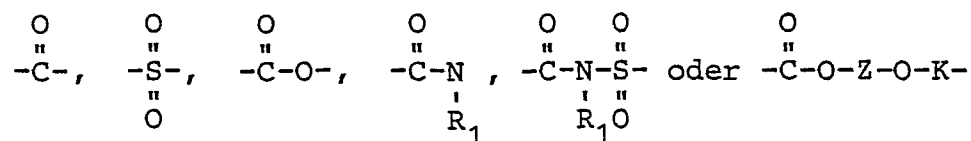
aromatischen Polycarbonaten, mit $\bar{M}_w$ zwischen 5 000 und 100 000, die aus dem Kettenabbruch mit den anderen, bekannten Kettenabbrechern resultieren.

5 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche aromatische Polycarbonate mit mittleren Molekulargewichten $\bar{M}_w$ (Gewichtsmittel ermittelt durch Lichtstreuung) zwischen 5000 und 100 000 sind vorzugsweise solche der Formel (I)



10 worin -O-Z-O- ein Diphenolatrest mit vorzugsweise 6 bis 30 C-Atomen ist,
E und E' gleich oder verschieden sind und wobei mindestens einer der Reste E oder E' einem Rest der Formel (Ib)
-Y-A-(CH₂)_n-CH=CH-CH=CH-R entspricht, worin R, "n" und
-A- die für Formel (I) genannte Bedeutung haben und -Y-
15 das Bindeglied ist, das aus der Reaktion der Kettenabbrecher der Formel (I), gegebenenfalls unter Einbeziehung von Phosgen resultiert, und wobei die übrigen Endgruppen E und E' aus der Reaktion mit den anderen, bekannten Kettenabbrechern, gegebenenfalls unter Einbeziehung von
20 Phosgen resultieren und wobei "p" der Polymerisationsgrad ist, der aus den Molekulargewichten $\bar{M}_w$ von 5 000 bis 100 000 resultiert.

Beispiele für die Bindeglieder -Y- sind



25 wobei R₁, Z und K die oben für die X-Reste genannte Be-

deutung hat.

Beispiele für bevorzugte Bindeglieder -Y- sind $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-}$
 $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-O-}$, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-O-Z-O-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-O-}$ und $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-O-Z-O-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-}$.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonate besitzen aufgrund
 5 der Endgruppen die Fähigkeit, beim längeren Erhitzen,
 also bei einer Wärmebehandlung, ihr Molekulargewicht zu
 erhöhen.

Thermoplastische, aromatische Polycarbonate mit unge-
 sättigten Endgruppen sind bekannt (siehe Deutsche
 10 Offenlegungsschriften Nr. 2 746 139 (Le A 18 392),
 2 829 256 (Le A 18 847), 2 843 154 (Le A 19 147) und
 2 842 004 (Le A 19 148)). Die Doppelbindungen dieser
 Polycarbonate können für bestimmte Reaktionen (Pfropfung,
 UV-Lichtvernetzung) genutzt werden.

Ein gezielter Molekulargewichtsaufbau beim Erwärmen
 15 erfolgt jedoch bei diesen Polycarbonaten nicht, vielmehr
 sind diese Produkte bei Temperaturen von 280°C bis 300°C
 noch stabil.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonate
 20 geeignete Diphenole der Formel (III)



mit vorzugsweise 6 bis 30 C-Atomen sind sowohl einkerni-
 ge, als auch mehrkernige Diphenole, die Heteroatome
 enthalten können und unter den Bedingungen der Poly-
 25 carbonatherstellung und deren thermischer Behandlung
 inerte Substituenten haben können.

Beispielsweise seien Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, -ether, -ketone, -sulfoxide, -sulfone und α, α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen genannt.

Geeignete Diphenole sind beispielsweise in den US-Patenten 3 028 365, 2 999 835, 3 062 781 und 3 148 172, in den Deutschen Offenlegungsschriften 1 570 703 und 2 063 050 sowie in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York, 1964" beschrieben.

Bevorzugte Diphenole sind

- 4,4'-Dihydroxydiphenyl
- 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan
- 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
- 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan
- α, α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol
- 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan
- 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan
- Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan
- 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan
- Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon
- 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
- 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan
- α, α' -Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol

2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan

2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Besonders bevorzugte Diphenole sind z.B.:

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan

5 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan

2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan

2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan

1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

10 Es können auch beliebige Mischungen der vorgenannten Diphenole verwendet werden.

Neben den genannten monomeren Diphenolen können zur Darstellung von Blockcopolycarbonaten mit den erfindungsgemäßen Endgruppen auch Oligomere oder Polymere mitverwendet werden, die zwei unter den Bedingungen der Polycarbonatsynthese zur Aufbaureaktion befähigte Endgruppen tragen. Solche Endgruppen sind z.B. phenolische OH-Gruppen, Chlorkohlensäureestergruppen und Carbonsäurechloridgruppen. Vorgefertigte oligomere oder polymere Blöcke, die die genannten reaktiven Gruppen infolge der Art ihrer Herstellung bereits tragen oder bei denen man solche Gruppen durch eine geeignete Nachbehandlung erzeugen kann, sind z.B. Polysiloxane, Polycondensate auf der Basis von aliphatischen Diolen und gesättigten aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, aromatische Polyether, aromatische Polyethersulfone, aliphatische Polyether, gesättigte aliphatische Polyester auf der Basis von Dimerfettsäure und Polyphenyloxide.

15

20

25

Derartige cokondensierbare, bifunktionelle Oligomere oder Polymere können Molekulargewichte $\bar{M}_n$ (Zahlenmittel bestimmt durch Dampfdruckosmose) zwischen 50 und 5000 haben und werden in solchen Mengen eingesetzt, daß die
5 resultierenden erfindungsgemäßen, ungesättigte Endgruppen enthaltenden Polycarbonate zwischen 0 und 80 Gew.-% enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch die Modifizierung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man unter
10 den Polycarbonatherstellungsbedingungen cokondensierbare bifunktionelle Oligomere oder Polymere mit Molekulargewichten $\bar{M}_n$ (Zahlenmittel) zwischen 500 und 5000 in Mengen von 0 bis 450 Gew.-%, bezogen auf Gewichts-
15 menge an eingesetzten monomeren Diphenolen, mitverwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch die nach diesem modifizierten, erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen aromatischen segmentierten Polycarbonate mit konjugierte Doppelbindungen enthaltenden Endgruppen
20 der Formel (Ia), gegebenenfalls im Gemisch mit bekannten aromatischen segmentierten Polycarbonaten, die aus dem Kettenabbruch mit den anderen, bekannten Kettenabbrechern resultieren.

Zwecks Verbesserung des Fließverhaltens können auch geringe Mengen, vorzugsweise Mengen zwischen 0,05 und
25 2,0 Mol-% (bezogen auf Mole an eingesetzten Diphenolen), an tri- oder mehr als trifunktionellen Verbindungen,

- insbesondere solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxylgruppen in bekannter Weise mitverwendet werden. Einige der verwendbaren Verbindungen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxylgruppen sind
- 5 beispielsweise 1.3.5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1.1.1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2.6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2.4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)-phenyl)-ortho-terephthalsäureester,
- 10 Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan und 1.4-Bis-((4'.4"- dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol. Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2.4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3.3-Bis-(4-hydroxy-3-methyl-phenyl)-2-oxo-2.3-dihydroindol.
- 15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonate bzw. Polycarbonatgemische kann im wesentlichen nach folgenden zwei bekannten Methoden (vgl. H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Vol. IX, Seite 27 ff., Interscience Publ. 1964) erfolgen:
- 20 1. Nach dem Lösungsverfahren in disperser Phase (sogenanntes Zweiphasengrenzflächen-Verfahren):
- Hierbei werden die einzusetzenden Diphenole in wäßriger alkalischer Phase gelöst. Dazu werden die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonate erforderlichen Kettenabbrecher in Mengen von 1,0 -
- 25 20,0 Mol-%, bezogen auf Mole Diphenol, in einem organischen Lösungsmittel gelöst oder in Substanz,

zugegeben. Dann wird in Gegenwart einer inerten, vorzugsweise Polycarbonat-lösenden, organischen Phase mit Phosgen umgesetzt. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 0°C bis 40°C.

- 5 Die Zugabe der erforderlichen Kettenabbrecher in Art und Menge wie oben angegeben, kann auch während der Phosgenierung erfolgen.

- 10 Geeignete organische Lösungsmittel für die Kettenabbrecher sind beispielsweise Methylenchlorid, Chlorbenzol, Mischungen aus Methylenchlorid und Chlorbenzol, Aceton, Acetonitril, Toluol.

- 15 Die Reaktion kann durch Katalysatoren wie Tributylamin oder Triethylamin begünstigt werden. Um den Einbau des Kettenabbrechers zu begünstigen, können auch Oniumsalze, wie etwa Tetraalkylammoniumhalogenide als Phasentransferkatalysatoren mitverwendet werden.

- 20 Werden Verzweiger bzw. cokondensierbare bifunktionelle Oligomere oder Polymere mitverwendet, so kann deren Zugabe vor der Umsetzung mit Phosgen oder während der Phosgenierung erfolgen.

Neben oder anstelle der Diphenole können auch deren Chlorkohlensäureester eingesetzt werden.

2. Nach dem Lösungsverfahren in homogener Phase (auch Pyridin-Verfahren genannt):

Hierbei werden die Diphenole in organischen Basen wie Pyridin gelöst, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer organischer Lösungsmittel; dann werden, wie unter 1. beschrieben, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonate erforderlichen Kettenabbrecher in Mengen von 1,0 - 20,0 Mol-%, bezogen auf Mol Diphenol, bei Raumtemperatur zugegeben.

Dann wird mit Phosgen umgesetzt. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 0°C und 40°C. Geeignete organische Basen außer Pyridin sind z.B. Triethylamin, Tributylamin; geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Methylenchlorid, Chlorbenzol, Toluol oder Gemische aus Methylenchlorid und Chlorbenzol oder Toluol.

Die Isolierung der erfindungsgemäßen Polycarbonate erfolgt bei den Verfahrensvarianten 1 und 2 in bekannter Weise. Um bei der Aufarbeitung nicht schon einen teilweisen Aufbau des Molekulargewichtes herbeizuführen, sollten Temperaturen größer 100°C nach Möglichkeit nicht angewendet werden. Geeignete Aufbereitungsverfahren sind insbesondere das Ausfällen, die Sprühtrocknung und das Verdampfen des Lösungsmittels im Vacuum.

Bei der Mitverwendung von Verzweigern bzw. cokondensierbaren bifunktionellen Oligomeren wird wie unter 1. beschrieben verfahren.

5 Neben den Diphenolen können auch bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die eingesetzten Diphenole, von deren Bischlorkohlensäureestern eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonate können durch Erwärmen auf Temperaturen zwischen 150°C bis 400°C, vorzugsweise auf Temperaturen zwischen 200°C bis 350°C, in Polycarbonate mit höherem Molekulargewicht überführt werden. Ver-
10 zweigte Polycarbonate können dabei vernetzte, unlösliche Produkte ergeben. Die Dauer der Wärmebehandlung richtet sich nach der eingestellten Maximaltemperatur und dem gewünschten Molekulargewichtsaufbau. Die Wärmebehandlung
15 wird mit Vorteil bei der Verarbeitung zu Formkörpern in Extrudern, Pressen oder Spritzgußmaschinen durchgeführt. Sie kann auch durch Aufschmelzen in Knetern oder Rührkesseln erfolgen. Das Ausmaß der Molekulargewichtserhöhung ist z.B. durch einen Vergleich der Lösungsviskosität der Probe vor und nach der Wärmebehandlung fest-
20 stellbar.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonate bieten den Vorteil, daß man aus niedrigviskosen, leicht fließenden Polycarbonaten Formkörper aus sehr hochmolekularem Polycarbonat herstellen kann. Solche Formkörper zeigen im allge-
25 meinen bessere mechanische und chemische Eigenschaften als solche aus niedermolekularem Material.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonate können vor oder bei deren Verarbeitung auch noch mit bekannten, aromatischen thermoplastischen Polycarbonaten mit $\bar{M}_w$ (Gewichtsmittelmolekulargewicht, gemessen nach der Methode
5 der Lichtstreuung) von 10 000 bis 200 000, in Mengen von 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge an erfindungsgemäßen, konjugierte Doppelbindungen enthaltende Endgruppen besitzenden Polycarbonaten abgemischt werden.

Derartige Gemische können zum Teil auch dadurch erhalten
10 werden, daß man bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Polycarbonate mit konjugierte Doppelbindungen enthaltenden Endgruppen das Mol-Verhältnis von erfindungsgemäßem Kettenabbrecher der Formel (I) zu bekanntem Kettenabbrecher zwischen 0,05 und 0,90 wählt.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch Gemische bestehend aus 5 bis 95 Gew.-% an Polycarbonat der Formel II und 95 bis 5 Gew.-% an bekannten, aromatischen, thermoplastischen Polycarbonaten mit $\bar{M}_w$ (Gewichtsmittelmolekulargewicht) von 10 000 bis 200 000.

20 In dem nachfolgenden Beispielen ist $\eta_{rel.}$ gemessen in CH_2Cl_2 bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g pro 100 ml CH_2Cl_2 .

Beispiel 1

Aus 1,571 kg 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) (6,88 Mol), 1,223 kg einer 45%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung und 11 l destilliertem Wasser wird
5 eine Lösung hergestellt. Nach Zugabe von 27 Litern Methylenchlorid wird innerhalb von 2-3 Min. bei 20-25°C eine Lösung bestehend aus 2 l Methylenchlorid, 62,6 kg Sorbinsäurechlorid (0,48 Mol), 396 g Bisphenol A-bis-chlorkohlensäureester (1,12 Mol) und 25,8 g Tetrabutyl-
10 ammoniumbromid (0,08 Mol) zulaufen gelassen. Anschließend werden bei 20°C-25°C unter Rühren 1,155 kg (11,68 Mol) Phosgen eingeleitet. Der pH-Wert wird während der Phosgenierung durch die Zugabe von weiteren 2,29 kg 45%iger wäßriger Natriumhydroxidlösung auf pH 12 gehalten. Nach
15 beendeter Phosgeneinleitung wird der pH-Wert durch die Zugabe von weiteren 0,07 kg 45%iger wäßriger Natriumhydroxidlösung auf pH 13 angehoben, 7 g Triethylamin zugefügt und weitere 30 Min. gerührt. Die obere wäßrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase angesäuert und elektrolytfrei gewaschen. Die Methylenchloridlösung
20 wird eingeeengt, das erhaltene Produkt zerkleinert und 24 h bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die relative Lösungsviskosität beträgt 1.159.

Jeweils 2 g des erhaltenen Polycarbonates werden in
25 20 ml Methylenchlorid gelöst, die Lösungen jeweils in einem 100 ml Rundkolben gegeben und das Lösungsmittel bei 30-40°C im Wasserstrahlvakuum am Rotavapor abgezogen.

Man erhält auf diese Weise Polycarbonatfilme auf der Innenseite der Kolben. Die Kolben werden nun jeweils 5 Min. in Salzbadern mit unterschiedlicher Temperatur getaucht und auf diese Weise der Molekulargewichtsaufbau bei den angewendeten Temperaturen bestimmt:

	η_{rel} (Ausgangssprobe) = 1,159
	Temperung: 5 Min. bei 270°C η_{rel} (nach Temperung)
	= 1,169
10	5 Min. bei 290°C η_{rel} (nach Temperung)
	= 1,190
	5 Min. bei 310°C η_{rel} (nach Temperung)
15	= 1,205.

Beispiel 2

Aus 2,192 kg 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) (9,6 Mol), 1,787 kg einer 45 %igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung und 14 l destilliertem Wasser wird eine Lösung hergestellt. Nach Zugabe von 34 l Methylenchlorid werden bei 20 - 25°C 1,580 kg Phosgen (16 Mol) eingeleitet und nach 5 Minuten des Beginns der Phosgeneinleitung eine Lösung bestehend aus 32,2 g (0,1 Mol) Tetrabutylammoniumbromid, 1412 g (0,4 Mol) Bisphenol-A-bischlorkohlensäureester, 52,5 g (0,4 Mol) Sorbinsäurechlorid und 2 l Methylenchlorid parallel zur Phosgeneinleitung zugetropft, so daß die Lösung 5 bis 10 Mi-

nuten vor Beendigung der Phosgeneinleitung zugetropft ist. Der pH-Wert wird während der Phosgenierung durch Zugabe von 2,365 kg 45 %-iger wäßriger Natriumhydroxidlösung auf pH 12 - 13 gehalten.

- 5 Nach Beendigung der Phosgenierung werden 275 ml 4 %-ige N-Ethylpiperidinlösung zugegeben und weitere 45 Minuten gerührt. Die obere wäßrige Phase wird abgetrennt, die organischen Phase angesäuert und elektrolytfrei gewaschen. Das Polycarbonat wurde aus der organischen Phase
- 10 in der doppelten Menge Aceton gefällt und 12 h bei 130 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die relative Lösungsviskosität beträgt 1,256.

- 15 Aus dem erhaltenen Material wurden transparente Filme gepreßt. Die Bedingungen beim Pressen und die nach dem Pressen an den Filmen gemessene Lösungsviskosität ist in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Pressdruck [bar]	Presstemperatur [°C]	Pressdauer [Min]	η_{rel} am gepreßten Film
80	280	2	1,284
"	"	5	1,305
"	290	2	1,273
"	"	5	1,308
"	"	10	1,350
"	"	15	1,377
"	300	2	1,289
"	"	5	1,312
"	310	2	1,291
"	"	5	1,313

Beispiel 3

Aus 45,7 g 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) (0,2 Mol), 16 g Natriumhydroxid (0,4 Mol) und 680 ml destilliertes Wasser wird eine Lösung hergestellt. Nach
5 Zugabe von 2,36 g p-Hydroxithiophenylsorbinsäureester (0,01 Mol) gelöst in 370 ml Methylenchlorid werden bei 20°C - 25°C unter Rühren 32 g (0,32 Mol) Phosgen einge-
leitet. Der pH-Wert wird während der Phosgenierung durch
10 Zugabe von 20 ml 45 %-iger wäßriger Natriumhydroxidlösung auf pH 12 gehalten. Nach beendeter Phosgenierung wird der pH-Wert durch Zugabe von weiteren 20 ml 45 %iger
wäßriger Natriumhydroxidlösung auf pH 13 - 14 angehoben,
4 ml 4 %ige wäßrige Triethylaminlösung zugefügt und wei-
tere 45 Minuten gerührt. Die obere wäßrige Phase wird
15 abgetrennt, die organische Phase angesäuert und elektro-
lytfrei gewaschen.

Die Methylenchloridlösung wird eingeengt und das Produkt bei 80°C 12 h im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Die relative Lösungsviskosität beträgt 1,247.

20 Jeweils 2 g des erhaltenen Polycarbonats werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst, die Lösungen jeweils in einen 100 ml Rundkolben gegeben und das Lösungsmittel bei 30 - 40°C im Wasserstrahlvakuum am Rotationsverdampfer abgezogen.

Man erhält auf diese Weise Polycarbonatfilme auf der Innenseite der Kolben. Die Kolben werden nun jeweils eine bestimmte Zeit in Salzbäder mit unterschiedlicher Temperatur getaucht und auf diese Weise der Molekulargewichtsaufbau bei den angewendeten Temperaturen bestimmt.

η_{rel} (Ausgangsprobe) = 1,247

	Temperung:	5 Minuten bei 290°C	η_{rel} (nach Temperung) = 1,360
10		5 Minuten bei 300°C	η_{rel} (nach Temperung) = 1,320
		5 Minuten bei 310°C	η_{rel} (nach Temperung) = 1,346
15		10 Minuten bei 290°C	η_{rel} (nach Temperung) = 1,367
		15 Minuten bei 290°C	η_{rel} (nach Temperung) = 1,363.

Beispiel 4

Herstellung eines Kettenabbrechers:

22,8 g 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) (0,1 Mol) und 13,0 g Sorbinsäurechlorid (0,1 Mol) werden in 250 ml trockenes Toluol gegeben und in einem Stickstoffstrom auf 90° C so lange erhitzt, bis kein HCl mehr entsteht (ca. 2,5 Std.). Die leicht gelb gefärbte Lösung wird eingengt und man erhält 31 g eines bräunlich zähen Öls.

Herstellung des Polycarbonats unter Verwendung dieses Kettenabbrechers:

Aus 45,7 g 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) (0,2 Mol), 16 g Natriumhydroxid (0,4 Mol) und 680 ml destilliertes Wasser wird eine Lösung hergestellt. Nach Zugabe von 3,87 g des oben hergestellten Kettenabbrechers gelöst in 370 ml Methylenchlorid werden bei 20° C- 25° C unter Rühren 32 g (0,32 Mol) Phosgen eingeleitet. Der pH-Wert wird während der Phosgenierung durch Zugabe von 20 ml 45 %iger wässriger Natriumhydroxidlösung auf pH 12 gehalten. Nach beendeter Phosgenierung wird der pH-Wert durch Zugabe von weiteren 20 ml 45 %iger wässriger Natriumhydroxidlösung auf pH 13-14 angehoben, 4 ml 4 %ige wässrige Triethylaminlösung zugefügt und weitere 45 Minuten gerührt. Die obere wässrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase angesäuert und elektrolytfrei gewaschen.

Die Methylenchloridlösung wird eingengt und das Produkt bei 80° C 12 h im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

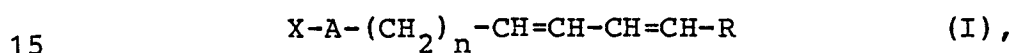
Die relative Lösungsviskosität beträgt 1,297.

2 h des erhaltenen Polycarbonats werden in 20 ml Methylen-
chlorid gelöst, die Lösungen in einen 100 ml Rundkolben
gegeben und das Lösungsmittel bei 30-40° C im Wasser-
5 strahlvakuum am Rotationsverdampfer abgezogen.

Der Kolben wird 10 Minuten in ein 300° C heißes Salzbad
getaucht. Die relative Lösungsviskosität des so behan-
delten erfindungsgemäßen Polycarbonats beträgt 1,554.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polycarbonaten mit konjugierte Doppelbindungen enthaltenden Endgruppen und mit mittleren Molekulargewichten $\bar{M}_w$ (Gewichtsmittel) zwischen 5 000 und 100 000, gegebenenfalls im Gemisch mit bekannten aromatischen Polycarbonaten mit $\bar{M}_w$ zwischen 5 000 und 100 000, aus Diphenolen, Posgen, 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Mole Diphenole, Kettenabbrechern und gegebenenfalls Verzweigern nach den bekannten Polycarbonatherstellungsmethoden des Phasengrenzflächenverfahrens oder des Verfahrens in homogener Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man Kettenabbrecher der Formel (I)



gegebenenfalls in Kombination mit maximal gleichen Molmengen an anderen, bekannten Kettenabbrechern verwendet, wobei

R ein aromatischer Rest oder ein $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$,
 "n" 0 oder eine ganze Zahl zwischen 1 und 7,

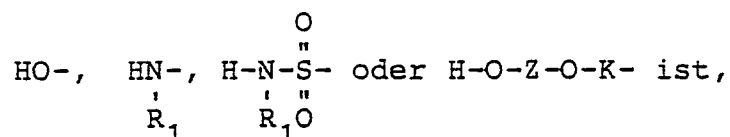
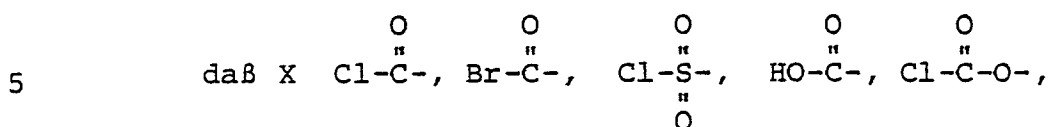
X-A- entweder X- oder $\text{X-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-C(=O)-}$ oder $\text{X-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-S-C(=O)-}$

und

X- eine funktionelle Gruppe ist, die bei der Polycarbonatherstellung nach dem Zweiphasengrenz-

flächenverfahren oder nach dem Verfahren in homogener Phase als reaktiver Teil des Kettenabbrechers der Formel (I) fungiert.

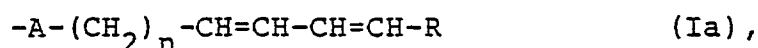
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,



wobei R_1 ein aromatischer Rest oder ein aliphatischer Rest mit 1 bis 6 C-Atomen, $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$ ein Diphenolat-

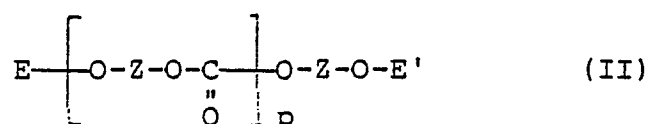
rest und $-\text{K}-$ $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-$ oder $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$ sind.

- 10 3. Aromatische Polycarbonate mit konjugierte Doppelbindungen enthaltenden Endgruppen der Formel (Ia)

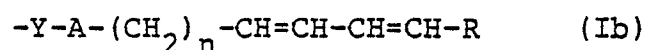


- 15 worin R, "n" und -A- die für Formel (I) genannte Bedeutung haben, gegebenenfalls im Gemisch mit bekannten aromatischen Polycarbonaten mit $\bar{M}_w$ zwischen 5 000 und 100 000, die aus dem Kettenabbruch mit den anderen, bekannten Kettenabbrechern resultieren, erhältlich gemäß Verfahren der Ansprüche 1 und 2.

4. Polycarbonate mit mittleren Molekulargewichten $\bar{M}_w$ (Gewichtsmittel ermittelt durch Lichtstreuung) zwischen 5 000 und 100 000 der Formel (II)

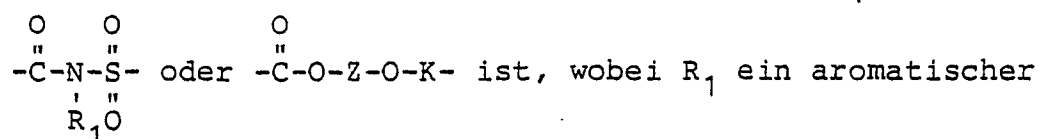
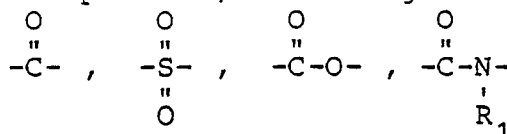


- 5 worin -O-Z-O- ein Diphenolatrest ist, E und E' gleich oder verschieden sind und wobei mindestens einer der Reste E oder E' einem Rest der Formel (Ib)



- 10 entspricht, worin R, "n" und -A- die für Formel (I) genannte Bedeutung haben und -Y- das Bindeglied ist, das aus der Reaktion der Kettenabbrecher der Formel (I), gegebenenfalls unter Einbeziehung von Phosgen, resultiert, und wobei die übrigen End-
- 15 gruppen E und E' aus der Reaktion mit den anderen, bekannten Kettenabbrechern, gegebenenfalls unter Einbeziehung von Phosgen, resultieren und wobei "p" der Polymerisationsgrad ist, der aus den Molekulargewichten $\bar{M}_w$ von 5 000 bis 100 000 resultiert.

- 20 5. Polycarbonate gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß -Y-



Rest oder ein aliphatischer Rest mit 1 bis 6 C-Atomen,

-O-Z-O- ein Diphenolatrest und -K- $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-S-} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-O-} \end{array}$ sind.

- 5 6. Verfahren gemäß Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man unter den Polycarbonatherstellungsbedingungen cokondensierbare bifunktionelle Oligomere oder Polymere mit Molekulargewichten $\bar{M}_w$ (Zahlenmittel) zwischen 500 und 5000 in Mengen von 0 bis 450 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge an eingesetzten monomeren Diphenolen, mitverwendet.
- 10 7. Polycarbonate und Polycarbonatgemische, erhältlich gemäß Anspruch 6.
- 15 8. Gemische bestehend aus 5 bis 95 Gew.-% an Polycarbonat der Formel (II) gemäß Ansprüche 4 und 5 und 95 bis 5 Gew.-% an bekannten aromatischen, thermoplastischen Polycarbonaten mit $\bar{M}_w$ (Gewichtsmittelmolekulargewicht) von 10 000 bis 200 000.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0102573

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 8192

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
D, A	EP-A-0 001 579 (BAYER)		C 08 G 63/64 C 08 L 69/00

D, A	EP-A-0 006 579 (BAYER)		

D, A	EP-A-0 009 747 (BAYER)		

D, A	EP-A-0 010 164 (BAYER)		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int Cl ³)
			C 08 G 63/00
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27-10-1983	Prüfer STIENON P.M.E.

EPA Form 1503 03/82

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument
A : technologischer Hintergrund	
O : mündliche Offenbarung	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	